

1/7/1

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI

(c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.

013974002

WPI Acc No: 2001-458215/200150

Particulate detergent, used for washing, comprises surfactants and
bleaching agents and is (partially) sprayed with a protective layer

Patent Assignee: HENKEL KGAA (HENK)

Inventor: RAEHSE W

Number of Countries: 026 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
DE 19957738	A1	20010607	DE 1057738	A	19991201	200150 B
EP 1104801	A1	20010606	EP 2000125536	A	20001122	200150

Priority Applications (No Type Date): DE 1057738 A 19991201

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

DE 19957738 A1 18 C11D-003/395

EP 1104801 A1 G C11D-003/39

Designated States (Regional): AL AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT
LI LT LU LV MC MK NL PT RO SE SI TR

Abstract (Basic): DE 19957738 A1

NOVELTY - Particulate detergent comprises surfactants and bleaching
agents and is (partially) sprayed with a protective layer.

USE - For washing.

ADVANTAGE - The particulate detergent product is storage stable.

pp; 18 DwgNo 0/0

Derwent Class: A97; D25

International Patent Class (Main): C11D-003/39; C11D-003/395

International Patent Class (Additional): C11D-017/00

?

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 104 801 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
06.06.2001 Patentblatt 2001/23

(51) Int Cl.7: **C11D 3/39, C11D 17/00**

(21) Anmeldenummer: 00125536.3

(22) Anmeldetag: 22.11.2000

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(71) Anmelder: **Henkel Kommanditgesellschaft auf
Aktien**
40589 Düsseldorf-Holthausen (DE)

(72) Erfinder: **Rähse, Wilfried, Dr.**
40589 Düsseldorf (DE)

(30) Priorität: **01.12.1999 DE 19957738**

(54) Lagerstabile Bleichmittel-haltige Wasch- und Reinigungsmittel

(57) Für lagerstabile Bleichmittel-haltige Wasch- und Reinigungsmittel war ein Umhüllungssystem zu entwickeln, das als Schutzschicht bei gleichmäßigem Auftrag auf mindestens einen Teil der teilchenförmigen

Mittel der vorzeitigen Verminderung der Bleichmittelaktivität durch Einwirkungen von außen und auch unerwünschten Wechselwirkungen zwischen Bleichmittel und gegebenenfalls vorhandenen Enzymen entgegenwirkt.

EP 1 104 801 A1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein teilchenförmiges Wasch- und Reinigungsmittel, enthaltend Tenside und Bleichmittel sowie gegebenenfalls weitere übliche Inhaltsstoffe.

[0002] Wasch- und Reinigungsmittel sind in der Literatur bereits vielfach beschrieben worden, sie enthalten in der Regel Tenside, Builder und häufig auch Bleichmittel und/oder Enzyme. Bleichmittel und Enzyme wirken jeweils gezielt auf sogenannte bleichbare Anschmutzungen beziehungsweise auf enzymatisch entfernbare Anschmutzungen. Sowohl die Bleichmittel als auch Enzyme verlieren beim Lagern einen großen Teil ihrer Aktivität. Bleichmittel, die üblicherweise peroxidhaltige Substanzen darstellen sind insbesondere gegenüber Wasser, auch Luftfeuchtigkeit, instabil und zersetzen sich langsam in die entsprechenden Oxide, so dass die Bleichaktivität vermindert wird.

[0003] Enzyme sind zum Beispiel temperaturempfindlich und verlieren beim Lagern einen erheblichen Teil ihrer Enzymaktivität, wenn Bleichmittel zugegen sind.

[0004] Bei der Entwicklung neuer Wasch- und Reinigungsmittel wurden erhebliche Anstrengungen unternommen, die Waschaktivität der Mittel zu erhöhen. Die Erhöhung der Waschaktivität lässt sich in der Regel aber nur kurze Zeit nach der Herstellung beobachten, wohingegen nach längerer Lagerung die Aktivität wegen der oben beschriebenen Wechselwirkungen sich im Laufe der Zeit erheblich vermindert.

[0005] In der deutschen Patentanmeldung DE 196 51 446 werden für die Einarbeitung in teilchenförmige Wasch- und Reinigungsmittel geeignete Enzymgranulate beschrieben, die Enzyme und anorganisches und/oder organisches Trägermaterial und eine gleichmäßige äußere pigmenthaltige Umhüllungsschicht aufweisen. Die Umhüllungsschicht besteht aus einem Umhüllungssystem, das 5 Gew.-% bis 70 Gew.-% feinteiliges wasserunlösliches Pigment, 45 Gew.-% bis 90 Gew.-% bei Raumtemperatur festen wasserlöslichen organischen Stoff mit einem Schmelzpunkt im Bereich von 40°C bis 70°C und bis zu 20 Gew.-% Rieselfähigkeitsverbesserer enthält.

[0006] In der deutschen Patentanmeldung DE 196 44 244 wird ein Verfahren zum Coaten von temperaturempfindlichem Granulat in einem Wirbelbettapparat beschrieben, worin man ein schmelzbares Coatingmaterial einsetzt und das auf eine die Schmelztemperatur um mindestens 20°C übersteigende Temperatur gehaltene geschmolzene Coatingmaterial mit Sprühluft, die mindestens die gleiche Temperatur aufweist, über Düsen in eine mit zu coatendem Granulat gefüllte Wirbelkammer einsprüht und den Außenmantel auf eine Temperatur von 20 bis 50°C hält.

[0007] Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, ein lagerstabiles Bleichmittel-haltiges Wasch- und Reinigungsmittel in fester Form zur Verfü-

gung zu stellen, das über einen langen Zeitraum lagerstabil ist, das heißt, dass sich die Aktivität von empfindlichen Substanzen über diesen Zeitraum nur kaum oder gar nicht vermindert.

[0008] Überraschenderweise wurde festgestellt, dass, wenn man in teilchenförmigen Wasch- und Reinigungsmitteln die Teilchen zumindest teilweise mit einer Schutzbeschichtung verseht, die Aktivität der empfindlichen Substanzen und damit die Waschaktivität insgesamt auch über lange Lagerzeiträume erhalten bleibt.

[0009] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist demgemäß ein teilchenförmiges Wasch- und Reinigungsmittel, enthaltend Tenside, Bleichmittel und gegebenenfalls weitere übliche Inhaltsstoffe, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass die Teilchen zumindest teilweise mit einer Schutzschicht versehen sind.

[0010] Die teilchenförmigen Wasch- und Reinigungsmittel gemäß der vorliegenden Erfindung können in Form von Pulvern, Granulaten, Extrudaten oder Formkörpern, insbesondere auch in Tablettenform, vorliegen. Die einzelnen teilchenförmigen Bestandteile können dabei einen einheitlichen Aufbau aufweisen oder ein Gemisch aus verschiedenen teilchenförmigen Bestandteilen sein.

[0011] Im Sinne der vorliegenden Erfindung bedeutet, dass die Teilchen zumindest teilweise mit einer Schutzschicht versehen sind, dass entweder alle oder nur ein Teil der im gesamten Mittel vorliegenden Teilchen eine derartige Schutzschicht aufweisen, unabhängig davon, ob es sich um einheitliche Teilchen (Festkörper) oder um ein Gemisch aus unterschiedlichen Teilchen handelt, die in ihrer Gesamtheit das fertige Wasch- und Reinigungsmittel bilden. Eine ganz besonders gute Aufrechterhaltung der Waschaktivität wird erreicht, wenn mindestens 65 % der im Mittel vorliegenden Teilchen mit einer Schutzschicht versehen sind. Die Dicke der Schutzschicht beträgt vorzugsweise 0,1 µm bis 100 µm.

[0012] Als Überzugsmittel zum Bilden der erfindungsgemäßen Schutzschicht eignen sich insbesondere solche Substanzen und Substanzgemische, die bei Raumtemperatur fest sind, insbesondere solche die einen Schmelzpunkt im Bereich von 40 °C bis 200 °C aufweisen. Besonders bevorzugt werden wasserlösliche organische Substanzen mit einem Schmelzpunkt in dem genannten Bereich zu 50 Gew.-% bis 100 Gew.-% der Schutzschicht eingesetzt.

[0013] Unter wasserlöslichen Substanzen, wie sie im Rahmen der vorliegenden Erfindung besonders bevorzugt eingesetzt werden, werden solche verstanden, die sich bei einer Temperatur von 30°C zu mindestens 50 g/l, insbesondere mindestens 80 g/l in Wasser lösen. Die Schutzschicht kann bis zu 100 % aus diesen wasserlöslichen Substanzen bestehen.

[0014] Der wasserlösliche bei Raumtemperatur feste Stoff, der vorzugsweise die Hauptkomponente der umhüllenden Schutzschicht bildet, wird insbesondere aus nichtionischen Tensiden, wie alkoxylierten Alkoholen, Fettsäuren, Fettsäureamiden und/oder Hydroxyfettsäu-

reestem ausgewählt. Es handelt sich vorzugsweise um einen Alkohol, insbesondere einen primären linearen Alkohol, mit 16 bis 22 C-Atomen, der mit durchschnittlich 45 bis 120, insbesondere 60 bis 110 Molequivalenten Alkylenoxid, insbesondere Ethylenoxid, verethert ist. Zu den genannten Alkoholen gehören insbesondere Stearylalkohol, Arachidylalkohol, Behenylalkohol und ein- bis dreifach ungesättigte Alkohole entsprechender Kettenlänge, wobei wesentlich ist, dass die genannte alkoxylierte Alkoholkomponente einen Schmelzpunkt im Bereich von 40 °C bis 200 °C, insbesondere von 50 °C bis 70 °C aufweist, worunter hier die Temperatur verstanden werden soll, bei der beim Erwärmen 100 % des Stoffs in flüssiger Form vorliegen. Alternativ oder zusätzlich zu den Alkoholethoxylaten können auch ethoxylierte Fettsäuren, ethoxylierte Fettsäureamide und/oder Ethoxylierungsprodukte von Hydroxyfettsäuren mit 1 bis 6 C-Atomen im Alkoholteil des Esters, beispielsweise Ricinolsäureglycerid, wobei der Ethoxylierungsgrad jeweils vorzugsweise 45 bis 120, insbesondere 60 bis 110 beträgt, eingesetzt werden. Die Fettsäurekomponente der genannten Substanzen besitzt vorzugsweise 12 bis 22, insbesondere 16 bis 18 C-Atome. Zu den in diesem Zusammenhang bevorzugten Alkoxylaten gehören Ethoxylierungsprodukte mit sogenannter eingengter Homologenverteilung (nre, "narrow range ethoxylates"), wie sie gemäß dem Verfahren der europäischen Patentschrift EP 339 426 oder der internationalen Patentanmeldung WO 90/13533 erhalten werden. Gewünschtenfalls können die Ethoxygruppen in den genannten Alkoxylierungsprodukten zumindest teilweise durch Propoxygruppen ersetzt sein. Bei Einsatz von Stoffgemischen sind auch solche brauchbar, welche geringe Anteile, normalerweise unter 15 Gew.-% bezogen auf das Gemisch, an bei Raumtemperatur flüssigen Anteilen enthalten, solange das gesamte Gemisch bei Raumtemperatur fest erscheint und einen Erstarrungspunkt im Bereich von 40 °C bis 200 °C, insbesondere von 50 °C bis 70 °C aufweist. Der Erstarrungspunkt ist die Temperatur, bei der beim Abkühlen auf eine Temperatur oberhalb des Schmelzpunkts erwärmten Materials eine Verfestigung eintritt. Er kann mit Hilfe eines rotierenden Thermometers nach dem Verfahren der DIN ISO 2207 bestimmt werden. Für das erfindungsgemäße Herstellverfahren besonders geeignet sind Substanzen, welche in Abmischung mit den übrigen Komponenten des Umhüllungssystems eine möglichst homogene, bei Temperaturen bis zu 120 °C versprühbare Schmelze ergeben. Als Anhaltspunkt kann in diesem Zusammenhang dienen, dass Flüssigkeiten mit Viskositäten bis zu etwa 500 mPas bei den genannten Temperaturen in der Regel problemlos mittels dafür vorgesehener Vorrichtungen, wie zum Beispiel aus der deutschen Patentanmeldung 196 44 244 bekannt, versprüht und auf Enzymgranulate aufgebracht werden können.

[0015] Als weitere Bestandteile kann die Schutzschicht wasserunlösliche anorganische Komponenten, Rieselfähigkeitsverbesserer und organische Farbstoffe

enthalten.

[0016] Zu den gewünschtenfalls in Mengen bis vorzugsweise 10 Gew.-% in der Schutzschicht einsetzbaren wasserunlöslichen anorganischen Komponenten gehören z. B. anorganische Pigmente, wie Calciumcarbonat, Titandioxid, welches in Rutil- oder Anatase-Kristallmodifikation vorliegen kann, Zinkoxid, Zinksulfid, Bleiweiß (basisches Bleicarbonat), Bariumsulfat, Aluminiumhydroxid, Antimonoxid, Lithopone (Zinksulfid-Bariumsulfat), Kaolin, Kreide, Talkum und/oder Glimmer. Diese liegen in so feinteiliger Form vor, dass sie in einer Schmelze der übrigen Bestandteile des für die Bildung der Schutzschicht vorgesehenen Überzugssystems dispergiert werden können. Üblicherweise liegt die mittlere Teilchengröße derartiger Pigmente im Bereich von 0,004 µm bis 50 µm. Auch der Einsatz von mit Dispergiermitteln oberflächenmodifizierten Pigmenten ist möglich. Vorzugsweise wird mit Al-, Si-, Zr- oder Polyol-Verbindungen oberflächenmodifiziertes Titandioxidpigment, insbesondere in Rutilform, wie es beispielsweise unter den Handelsnamen Kronos® 2132 (Fa. Kronos-Titan) oder Hombitan® R 522 (Sachtleben Chemie GmbH) vertrieben wird, eingesetzt. Brauchbar sind auch die Tiona® RLL-, AG-beziehungsweise VC-Typen der Fa. Solvay sowie die Bayeritan® RD-, R-KB- und AZ-Typen der Fa. Bayer AG.

[0017] Als weitere Komponente des für die Bildung der Schutzschicht vorgesehenen Überzugssystems kommen Rieselfähigkeitsverbesserer, gewünschtenfalls in Mengen bis vorzugsweise 10 Gew.-% der Schutzschicht, in Frage. Darunter sollen Wirkstoffe verstanden werden, deren Abwesenheit zu einer Verschlechterung der Rieselfähigkeit des umhüllten Granulats führt. Brauchbar sind zum Beispiel Aluminiumsilikate, Zeolithe, Natriumsilikate oder Kieselsäuren, die in feinteiliger Form zum Aufbringen auf das Enzymgranulat homogen mit den übrigen Bestandteilen des Umhüllungssystems vermischt werden oder separat nach Aufbringen der übrigen Bestandteile aufgebracht werden können.

[0018] Die Schutzschicht kann auch organische Farbstoffe enthalten, wobei solche besonders geeignet sind, die in Wasser oder bei Raumtemperatur flüssigen organischen Substanzen löslich oder suspendierbar sind. Geeignet sind beispielsweise anionische Färbemittel, z. B. anionische Nitrosofarbstoffe. Ein mögliches Färbemittel ist beispielsweise Naphtholgrün (Colour Index (CI) Teil 1: Acid Green 1; Teil 2: 10020), das als Handelsprodukt beispielsweise als Basacid® Grün 970 (CAS-Nr. 19381-50-1) von der Fa. BASF, Ludwigshafen, erhältlich ist, sowie Mischungen dieser mit geeigneten blauen Farbstoffen. Als weitere Färbemittel können Pigmosol® Blau 6900 (CI 74160), Pigmosol® Grün 8730 (CI 74260), Basony® Rot 545 FL (CI 45170), Sandolan® Rhodamin EB400 (CI 45100), Basacid® Gelb 094 (CI 47005), Sicovit® Patentblau 85 E 131 (CI 42051), Acid Blue 183 (CAS 12217-22-0, CI Acidblue 183), Pigment Blue 15 (CI 74160), Supranol® Blau GLW

(CAS 12219-32-8, CI Acidblue 221)), Nylosan® Gelb N-7GL SGR (CAS 61814-57-1, CI Acid Yellow 218) und/oder Sandolan® Blau (CI Acid Blue 182, CAS 12219-26-0) zum Einsatz kommen.

[0019] Weitere geeignete Färbemittel sind Ponceau 4R (CAS-Nr. 2611-82-7, CI 16255), Allura Red 40 (CAS-Nr. 25956-17-6, CI 16035), Aluminium Rot RLW (CI Mordant Red 83), Supranol® Rot GW (CAS-Nr. 61901-44-8), Basanto® Rot 310 (CAS-Nr. 61951-36-8), Supranol® Grün 6 GW (Anthrachinon-Farbstoff-Zubereitung mit Acid Green 81), Supranol® Grün BW (Anthrachinon-Farbstoff-Zubereitung mit Acid Green 84), Ultramarinblau-6394 (CAS-Nr. 57455-37-5, CI 77007), Acid Yellow 17 (CAS-Nr. 6359-98-4, CI 18965) sowie Acid Yellow 23 (CAS-Nr. 1934-21-0, CI 19140).

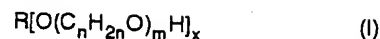
[0020] Ebenfalls geeignet sind die als optische Aufheller bekannten Substanzen, deren Einsatz in Wasch- und Reinigungsmitteln aus dem Stand der Technik bekannt ist. Hierbei handelt es sich um organische Farbstoffe, die einen Teil der unsichtbaren UV-Strahlung des Sonnenlichts in längerwelliges blaues Licht umwandeln. Sie gehören dabei im wesentlichen fünf Strukturgruppen an, der Stilben-, der Diphenylstilben-, der Cumarin-, Chinolin-, der Diphenylpyrazolringgruppe und der Gruppe der Kombination von Benzoxazol oder Benzimidazol mit konjugierten Systemen. Ein Überblick über gängige Aufheller ist beispielsweise in G. Jakobi, A. Löhr "Detergents and Textile Washing", VCH-Verlag, Weinheim, 1987, Seiten 94 bis 100, zu finden. Geeignet sind z.B. Salze der 4,4'-Bis[(4-anilino-6-morpholino-s-triazin-2-yl)amino]-stilben-2,2'-disulfonsäure oder gleichartig aufgebaute Verbindungen, die anstelle der Morpholino-Gruppe eine Diethanolaminogruppe, eine Methylaminogruppe, eine Anilino-Gruppe oder eine 2-Methoxyethylaminogruppe tragen. Weiterhin können Aufheller vom Typ der substituierten Diphenylstyryle anwesend sein, z.B. die Alkalisalze des 4,4'-Bis(2-sulfo-styryl)-diphenyls, 4,4'-Bis(4-chlor-3-sulfostyryl)-diphenyls, oder 4-(4-Chlorstyryl)-4'-(2-sulfostyryl)-diphenyls.

[0021] Die voranstehend genannten Farbstoffe können einzeln oder als Gemische als ein- oder mehrfarbige Systeme eingesetzt werden.

[0022] In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung besteht die Schutzschicht aus einem Umhüllungssystem, das 45 Gew.-% bis 100 Gew.-% bei Raumtemperatur festen wasserlöslichen organischen Stoff mit einem Schmelzpunkt im Bereich von 40 °C bis 200 °C, bis zu 10 Gew.-%, bevorzugt bis zu 5 Gew.-% und insbesondere 0,5 Gew.-% bis 5 Gew.-% feinteiliges anorganisches wasserunlösliches Pigment, bis zu 20 Gew.-%, bevorzugt bis zu 10 Gew.-% und insbesondere 1 Gew.-% bis 5 Gew.-% Rieselfähigkeitsverbesserer und bis zu 1,5 Gew.-% organischen Farbstoff enthält.

[0023] In einer weiteren Ausführungsform enthält das Umhüllungssystem als zusätzliche Komponente geringe Mengen, bevorzugt 3 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere 4 Gew.-% bis 8 Gew.-% einer Verbindung ge-

mäß allgemeiner Formel I,



in der R einen organischen Rest mit 3 bis 12 C-Atomen, insbesondere 4 bis 10 C-Atomen, n 2 oder 3, m 1 bis 15 und x 2 oder 3 bedeutet, enthalten. Derartige Komponenten können in bekannter Weise durch Umsetzung von Alkoholen $R[OH]_x$ mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid hergestellt werden und können Teil des oben erwähnten bei Raumtemperatur flüssigen Anteils sein. Zu den bevorzugten Verbindungen gemäß allgemeiner Formel I gehören solche, in denen sowohl Ethoxygruppen (n=2) als auch 1,2-Propoxygruppen (n=3) enthalten sind, wobei die durchschnittliche Anzahl von Ethoxygruppen pro Hydroxylgruppe des Alkohols $R[OH]_x$ vorzugsweise bis zu 10 und die durchschnittliche Anzahl von Propoxygruppen pro Hydroxylgruppe des Alkohols $R[OH]_x$ vorzugsweise bis zu 5 beträgt. Unter diesen werden solche bevorzugt eingesetzt, bei deren Herstellung der genannte Alkohol zuerst mit Propylenoxid und anschließend mit Ethylenoxid umgesetzt worden ist. Zu den bevorzugten Alkoholen $R[OH]_x$ gehören 1,6-Hexylenglykol, Glycerin und Trimethylolpropan.

[0024] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung handelt es sich bei dem Umhüllungssystem um eine Mischung aus 0,5 bis 5 Gew.-% wasserunlöslichem anorganischem Pigment, 10 Gew.-% bis 40 Gew.-%, insbesondere 15 Gew.-% bis 30 Gew.-% obengenannter ethoxylierter Fettsäure, 15 Gew.-% bis 77 Gew.-%, insbesondere 27 Gew.-% bis 71 Gew.-% obengenanntem ethoxyliertem Fettalkohol und 3 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere 4 Gew.-% bis 8 Gew.-% Verbindung nach allgemeiner Formel I.

[0025] Die erfindungsgemäß umhüllten Mittel enthalten Tenside, z. B. nichtionische, anionische und amphotere Tenside - neben dem gegebenenfalls in der Schutzschicht enthaltenen Tensidanteil -, und Bleichmittel sowie ggf. weitere übliche Inhaltsstoffe.

[0026] Als nichtionische Tenside werden vorzugsweise alkoxylierte, vorteilhafterweise ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol eingesetzt, in denen der Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt sein kann bzw. lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, z.B. aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 2 bis 8 EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C_{12-14} -Alkohole mit 3 EO oder 4 EO, C_{9-11} -Alkohol mit 7 EO, C_{13-15} -Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C_{12-18} -Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und

Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C₁₂₋₁₄-Alkohol mit 3 EO und C₁₂₋₁₈-Alkohol mit 5 EO. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingeeengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE). Zusätzlich zu diesen nichtionischen Tensiden können auch Fettalkohole mit mehr als 12 EO eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Talgfettalkohol mit 14 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO.

[0027] Eine weitere Klasse bevorzugt eingesetzter nichtionischer Tenside, die entweder als alleiniges nichtionisches Tensid oder in Kombination mit anderen nichtionischen Tensiden eingesetzt werden, sind alkylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder ethoxylierte und propoxylierte Fettsäurealkylester, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette, insbesondere Fettsäuremethylester.

[0028] Eine weitere Klasse von nichtionischen Tensiden, die vorteilhaft eingesetzt werden kann, sind die Alkylpolyglycoside. Einsetzbare Alkylpolyglycoside genügen der allgemeinen Formel RO(G)_z, in der R für einen linearen oder verzweigten, insbesondere in 2-Stellung methylverzweigten, gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen bedeutet und G das Symbol ist, das für eine Glykoseeinheit mit 5 oder 6 C-Atomen, vorzugsweise für Glucose, steht. Der Glycosidierungsgrad z liegt dabei zwischen 1,0 und 4,0, vorzugsweise zwischen 1,0 und 2,0 und insbesondere zwischen 1,1 und 1,4. Bevorzugt eingesetzt werden lineare Alkylpolyglucoside, also Alkylpolyglycoside, in denen der Polyglycosylrest ein Glucoserest und der Alkylrest ein n-Alkylrest ist.

[0029] Auch nichtionische Tenside vom Typ der Amine, beispielsweise N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminoxid und N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid, und der Fettsäurealkanolamide können geeignet sein. Die Menge dieser nichtionischen Tenside beträgt vorzugsweise nicht mehr als die der ethoxylierten Fettalkohole, insbesondere nicht mehr als die Hälfte davon.

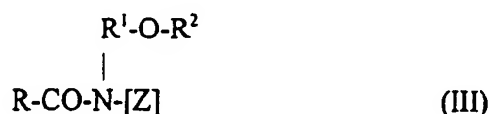
[0030] Weitere geeignete Tenside sind Polyhydroxyfettsäureamide der Formel (II),



in der RCO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R¹ für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und [Z] für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10 Hydroxylgruppen steht. Bei den Polyhydroxyfettsäureamiden handelt es sich um bekannte Stoffe, die üblicherweise durch reduktive Aminierung eines reduzie-

renden Zuckers mit Ammoniak, einem Alkylamin oder einem Alkanolamin und nachfolgende Acylierung mit einer Fettsäure, einem Fettsäurealkylester oder einem Fettsäurechlorid erhalten werden können.

[0031] Zur Gruppe der Polyhydroxyfettsäureamide gehören auch Verbindungen der Formel (III),



in der R für einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen, R¹ für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und R² für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest oder einen Oxy-Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen steht, wobei C₁₋₄-Alkyl- oder Phenylreste bevorzugt sind und [Z] für einen linearen Polyhydroxyalkylrest steht, dessen Alkylkette mit mindestens zwei Hydroxylgruppen substituiert ist, oder alkylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder propoxylierte Derivate dieses Restes. [Z] wird vorzugsweise durch reduktive Aminierung eines reduzierten Zuckers erhalten, beispielsweise Glucose, Fructose, Maltose, Lactose, Galactose, Mannose oder Xylose. Die N-Alkoxy- oder N-Aryloxy-substituierten Verbindungen können dann beispielsweise nach der Lehre der internationalen Patentanmeldung WO 95/07331 durch Umsetzung mit Fettsäuremethylestern in Gegenwart eines Alkoxids als Katalysator in die gewünschten Polyhydroxyfettsäureamide überführt werden.

[0032] Als anionische Tenside werden beispielsweise solche vom Typ der Sulfonate und Sulfate eingesetzt. Als Tenside vom Sulfonat-Typ kommen dabei vorzugsweise C₉₋₁₃-Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, d.h. Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus C₁₂₋₁₈-Monoolefinen mit endoder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält, in Betracht. Geeignet sind auch Alkansulfonate, die aus C₁₂₋₁₈-Alkanen beispielsweise durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation mit anschließender Hydrolyse bzw. Neutralisation gewonnen werden. Ebenso sind auch die Ester von α-Sulfofettsäuren (Estersulfonate), z.B. die α-sulfonierten Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren geeignet.

[0033] Weitere geeignete Anionentenside sind sulfurierte Fettsäureglycerinester. Unter Fettsäureglycerinestern sind die Mono-, Di- und Triester sowie deren Gemische zu verstehen, wie sie bei der Herstellung durch Veresterung von einem Monoglycerin mit 1 bis 3 Mol Fettsäure oder bei der Umesterung von Triglyceriden mit 0,3 bis

2 Mol Glycerin erhalten werden. Bevorzugte sulfierte Fettsäureglycerinester sind dabei die Sulfierprodukte von gesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, beispielsweise der Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Myristinsäure, Laurinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure oder Behensäure.

[0034] Als Alk(en)ylsulfate werden die Alkali- und insbesondere die Natriumsalze der Schwefelsäurehalbester der C₁₂-C₁₈-Fettalkohole, beispielsweise aus Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder der C₁₀-C₂₀-Oxoalkohole und diejenigen Halbester sekundärer Alkohole dieser Kettenlängen bevorzugt. Weiterhin bevorzugt sind Alk(en)ylsulfate der genannten Kettenlänge, welche einen synthetischen, auf petrochemischer Basis hergestellten geradkettigen Alkylrest enthalten, die ein analoges Abbauverhalten besitzen wie die adäquaten Verbindungen auf der Basis von fettchemischen Rohstoffen. Aus waschtechnischem Interesse sind die C₁₂-C₁₆-Alkylsulfate und C₁₂-C₁₅-Alkylsulfate sowie C₁₄-C₁₅-Alkylsulfate bevorzugt. Auch 2,3-Alkylsulfate, welche als Handelsprodukte der Shell Oil Company unter dem Namen DAN® erhalten werden können, sind geeignete Aniontenside.

[0035] Auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten geradkettigen oder verzweigten C₇₋₂₁-Alkohole, wie 2-Methyl-verzweigte C₉₋₁₁-Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid (EO) oder C₁₂₋₁₈-Fettalkohole mit 1 bis 4 EO, sind geeignet. Sie werden in Reinigungsmitteln aufgrund ihres hohen Schaumverhaltens nur in relativ geringen Mengen, beispielsweise in Mengen von 1 bis 5 Gew.-%, eingesetzt.

[0036] Weitere geeignete Aniontenside sind auch die Salze der Alkylsulfobbernsteinsäure, die auch als Sulfosuccinate oder als Sulfobbernsteinsäureester bezeichnet werden und die Monoester und/oder Diester der Sulfobbernsteinsäure mit Alkoholen, vorzugsweise Fettalkoholen und insbesondere ethoxylierten Fettalkoholen darstellen. Bevorzugte Sulfosuccinate enthalten C₈₋₁₈-Fettalkoholreste oder Mischungen aus diesen. Insbesondere bevorzugte Sulfosuccinate enthalten einen Fettalkoholrest, der sich von ethoxylierten Fettalkoholen ableitet, die für sich betrachtet nichtionische Tenside darstellen (Beschreibung siehe unten). Dabei sind wiederum Sulfosuccinate, deren Fettalkohol-Reste sich von ethoxylierten Fettalkoholen mit engeengter Homologenverteilung ableiten, besonders bevorzugt. Ebenso ist es auch möglich, Alk(en)ylbernsteinsäure mit vorzugsweise 8 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alk(en)ylkette oder deren Salze einzusetzen.

[0037] Als weitere anionische Tenside kommen insbesondere Seifen in Betracht. Geeignet sind gesättigte Fettsäureseifen, wie die Salze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, hydrierte Erucasäure und Behensäure sowie insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, z.B. Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, abgeleitete Seifengemische.

[0038] Die anionischen Tenside einschließlich der

Seifen können in Form ihrer Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze sowie als lösliche Salze organischer Basen, wie Mono-, Di- oder Triethanolamin, vorliegen. Vorzugsweise liegen die anionischen Tenside in Form ihrer Natrium- oder Kaliumsalze, insbesondere in Form der Natriumsalze vor.

[0039] Tenside sind in den erfindungsgemäßen Reinigungs- oder Waschmitteln insgesamt in einer Menge von vorzugsweise 5 Gew.-% bis 50 Gew.-%, insbesondere von 8 Gew.-% bis 30 Gew.-%, bezogen auf das fertige Mittel, enthalten.

[0040] Als weitere Komponente enthalten die erfindungsgemäßen Mittel Bleichmittel. Sind Bleichmittel und gegebenenfalls vorhandener Bleichaktivator in Form von sogenannten Bleichmittel- und/oder Bleichaktivator-Compounds enthalten, so hat es sich als besonders vorteilhaft erwiesen, diese Bleichmittel-haltigen beziehungsweise Bleichaktivator-haltigen Teilchen zumindest teilweise mit der voranstehend beschriebenen Schutzschicht zu versehen, wobei die Teilchen vorzugsweise zu mindestens 65 % beschichtet sind. Dadurch wird erreicht, dass die relativ reaktiven Bleichmittel nicht mit anderen gegebenenfalls enthaltenen empfindlichen Substanzen wie beispielsweise Enzymen, in Kontakt kommen und die Aktivität dieser Substanzen zerstören und auch zumindest einen Teile der eigenen Wirksamkeit einbüßen.

[0041] Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser H₂O₂ liefernden Verbindungen haben das Natriumpercarbonat, das Natriumperborattetrahydrat und das Natriumperboratmonohydrat besondere Bedeutung. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate sowie H₂O₂ liefernde persaurer Salze oder Persäuren, wie Persulfate beziehungsweise Perschwefelsäure. Insbesondere wenn die erfindungsgemäßen Mittel zur Textilwäsche eingesetzt werden, ist eine Kombination von Natriumpercarbonat mit Natriumsesquicarbonat bevorzugt. Werden die Mittel insbesondere für das Reinigen harter Oberflächen, zum Beispiel beim maschinellen Geschirrspülen, eingesetzt, so können sie gewünschtenfalls auch Bleichmittel aus der Gruppe der organischen Bleichmittel enthalten. Typische organische Bleichmittel sind die Diacylperoxide, wie zum Beispiel Dibenzoylperoxid. Weitere typische organische Bleichmittel sind die Peroxysäuren, wobei als Beispiele besonders die Alkylperoxysäuren und die Arylperoxysäuren genannt werden. Bevorzugte Vertreter sind die Peroxybenzoesäure und ihre ringsubstituierten Derivate, wie Alkylperoxybenzoesäuren, aber auch Peroxy- α -Naphtoesäure und Magnesium-monoperphthalat, die aliphatischen oder substituiert aliphatischen Peroxysäuren, wie Peroxylaurinsäure, Peroxystearinsäure, ϵ -Phthalimidoperoxy-capronsäure (Phthalimidoperoxyhexansäure, PAP), o-Carboxybenzamidoperoxy-capronsäure, N-Nonenylamidoperoxyadipinsäure und N-Nonenylamidopersuccinate, und aliphatische und araliphatische Peroxydicarbonsäuren, wie 1,12-Diperoxydicarbonsäure, 1,9-Diperoxy-

zelainsäure, Diperoxysebacinsäure, Diperoxybrassylsäure, die Diperoxyphthal-säuren, 2-Decyldiperoxybutan-1,4-disäure, N,N-Terephthaloyl-di(6-aminopercapron-säure) können eingesetzt werden.

[0042] Um beim Waschen bei Temperaturen von 60 °C und darunter, und insbesondere bei der Wäschevorbehandlung eine verbesserte Bleichwirkung zu erreichen, können die erfindungsgemäßen Mittel Bleichaktivatoren enthalten. Als Bleichaktivatoren können Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen aliphatische Peroxocarbonsäuren mit vorzugsweise 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen, und/oder gegebenenfalls substituierte Perbenzoesäure ergeben, eingesetzt werden. Geeignet sind Substanzen, die O- und/oder N-Acylgruppen der genannten C-Atomzahl und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen tragen. Bevorzugt sind mehrfach acylierte Alkyldiamine, insbesondere Tetraacetylethylendiamin (TAED), acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acylierte Glycolurile, insbesondere 1,3,4,6-Tetraacetyl-glycoluril (TAGU), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS), acylierte Hydroxycarbonsäuren, wie Triethyl-O-acetyl-citrat (TEOC), Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, Isatosaureanhydrid und/oder Bernsteinsäureanhydrid, Carbonsäureamide, wie N-Methyldiacetamid, Glycolid, acylierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglycoldiacetat, Isopropenylacetat, 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran und die aus den deutschen Patentanmeldungen DE 196 16 693 und DE 196 16 767 bekannten Enolester sowie acetyliertes Sorbitol und Mannitol beziehungsweise deren in der europäischen Patentanmeldung EP 0 525 239 beschriebene Mischungen (SORMAN), acylierte Zuckerderivate, insbesondere Pentaacetylglucose (PAG), Pentaacetylfructose, Tetraacetylxylose und Octaacetylactose sowie acetyliertes, gegebenenfalls N-alkyliertes Glucamin bzw. Gluconolacton, Triazol bzw. Triazolderivate und/oder teilchenförmige Caprolactame und/oder Caprolactamderivate, bevorzugt N-acylierte Lactame, beispielsweise N-Benzoylcaprolactam und N-Acetylcaprolactam, die aus den internationalen Patentanmeldungen WO-A-94/27970, WO-A-94/28102, WO-A-94/28103, WO-A-95/00626, WO-A-95/14759 und WO-A-95/17498 bekannt sind. Die aus der deutschen Patentanmeldung DE-A-196 16 769 bekannten hydrophil substituierten Acylacetale und die in der deutschen Patentanmeldung DE-A-196 16 770 sowie der internationalen Patentanmeldung WO-A-95/14075 beschriebenen Acyllactame werden ebenfalls bevorzugt eingesetzt. Auch die aus der deutschen Patentanmeldung DE-A-44 43 177 bekannten Kombinationen konventioneller Bleichaktivatoren können eingesetzt werden. Ebenso können Nitrilderivate wie Cyanopyridine, Nitrilquats und/oder Cyanamidderivate eingesetzt werden. Bevorzugte Bleichaktivatoren sind Natri-

um-4-(octanoyloxy)-benzolsulfonat, Undecenoyloxybenzolsulfonat (UDOBS), Natriumdodecanoyloxybenzolsulfonat (DOBS) und/oder Decanoyloxybenzoesäure (DOBA, OBC 10). Derartige Bleichaktivatoren sind gewöhnlich im üblichen Mengenbereich von 0,01 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise in Mengen von 0,1 bis 15 Gew.-%, insbesondere 1 Gew.-% bis 10 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Zusammensetzung, enthalten.

[0043] Zusätzlich zu den konventionellen Bleichaktivatoren oder an deren Stelle können auch sogenannte Bleichkatalysatoren enthalten sein. Bei diesen Stoffen handelt es sich um bleichverstärkende Übergangsmetallsalze bzw. Übergangsmetallkomplexe wie beispielsweise Mn-, Fe-, Co-, Ru- oder Mo-Salenkomplexe oder -carbonylkomplexe. Auch Mn-, Fe-, Co-, Ru-, Mo-, Ti-, V- und Cu-Komplexe mit N-haltigen Tripod-Liganden sowie Co-, Fe-, Cu- und Ru-Amminkomplexe sind als Bleichkatalysatoren geeignet.

[0044] Der Gehalt der erfindungsgemäßen Mittel an Bleichmittel beträgt vorzugsweise 1 bis 40 Gew.-% und insbesondere 10 bis 20 Gew.-%, wobei besonders bevorzugt Perboratmonohydrat und/oder Percarbonat eingesetzt wird.

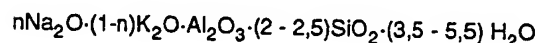
[0045] Die erfindungsgemäßen Mittel enthalten in der Regel einen oder mehrere Builder, insbesondere Zeolithe, Silikate, Carbonate, organische Cobuilder und - wo keine ökologischen Vorurteile gegen ihren Einsatz bestehen - auch die Phosphate. Letztere sind insbesondere in Reinigungsmitteln, wie Reinigungsmitteltabletten, für das maschinelle Geschirrspülen bevorzugt einzusetzende Gerüststoffe.

[0046] Geeignete kristalline, schichtförmige Natriumsilikate besitzen die allgemeine Formel $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$, wobei M Natrium oder Wasserstoff bedeutet, x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind. Bevorzugte kristalline Schichtsilikate der angegebenen Formel sind solche, in denen M für Natrium steht und x die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl β - als auch δ -Natriumdisilikate $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ bevorzugt.

[0047] Einsetzbar sind auch amorphe Natriumsilikate mit einem Modul $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ von 1:2 bis 1:3,3, vorzugsweise von 1:2 bis 1:2,8 und insbesondere von 1:2 bis 1:2,6, welche löseverzögert sind und Sekundärwascheigenschaften aufweisen. Die Löseverzögerung gegenüber herkömmlichen amorphen Natriumsilikaten kann dabei auf verschiedene Weise, beispielsweise durch Oberflächenbehandlung, Compoundierung, Kompaktierung/ Verdichtung oder durch Übertrocknung hervorgerufen worden sein. Im Rahmen dieser Erfindung wird unter dem Begriff "amorph" auch "röntgenamorph" verstanden. Dies heißt, dass die Silikate bei Röntgenbeugungsexperimenten keine scharfen Röntgenreflexe liefern, wie sie für kristalline Substanzen typisch sind, sondern allenfalls ein oder mehrere Maxima der gestreuten Röntgenstrahlung, die eine Breite von mehreren Grad-einheiten des Beugungswinkels aufweisen. Es kann je-

doch sehr wohl sogar zu besonders guten Buildereigenschaften führen, wenn die Silikatpartikel bei Elektronenbeugungsexperimenten verwaschene oder sogar scharfe Beugungsmaxima liefern. Dies ist so zu interpretieren, dass die Produkte mikrokristalline Bereiche der Größe 10 bis einige Hundert nm aufweisen, wobei Werte bis max. 50 nm und insbesondere bis max. 20 nm bevorzugt sind. Insbesondere bevorzugt sind verdichtete/kompaktierte amorphe Silikate, compoundingierte amorphe Silikate und übertrocknete röntgenamorphe Silikate.

[0048] Feinkristalliner, synthetischer und gebundenes Wasser enthaltender Zeolith ist vorzugsweise Zeolith A und/oder P. Als Zeolith P wird Zeolith MAP® (Handelsprodukt der Firma Crosfield) besonders bevorzugt. Geeignet sind jedoch auch Zeolith X sowie Mischungen aus A, X und/oder P. Kommerziell erhältlich und im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt einsetzbar ist beispielsweise auch ein Co-Kristallisat aus Zeolith X und Zeolith A (ca. 80 Gew.-% Zeolith X), das von der Firma CONDEA Augusta S.p.A. unter dem Markennamen VEGOBOND AX® vertrieben wird und durch die Formel

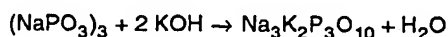


beschrieben werden kann. Geeignete Zeolithe weisen eine mittlere Teilchengröße von weniger als 10 µm (Volumenverteilung; Messmethode: Coulter Counter) auf und enthalten vorzugsweise 18 bis 22 Gew.-%, insbesondere 20 bis 22 Gew.-% an gebundenem Wasser.

[0049] Auch der Einsatz der allgemein bekannten Phosphate als Buildersubstanzen ist möglich, sofern ein derartiger Einsatz nicht aus ökologischen Gründen vermieden werden soll. Unter der Vielzahl der kommerziell erhältlichen Phosphate haben die Alkalimetallphosphate unter besonderer Bevorzugung von Pentanatrium- bzw. Pentakaliumtriphosphat (Natrium- bzw. Kaliumtripolyphosphat) in der Wasch- und Reinigungsmittel-Industrie die größte Bedeutung. Alkalimetallphosphate ist dabei die summarische Bezeichnung für die Alkalimetall- (insbesondere Natrium- und Kalium-) Salze der verschiedenen Phosphorsäuren, bei denen man Metaphosphorsäuren $(\text{HPO}_3)_n$ und Orthophosphorsäure H_3PO_4 neben höhermolekularen Vertretern unterscheiden kann. Die Phosphate vereinen dabei mehrere Vorteile in sich: Sie wirken als Alkaliträger, verhindern Kalkbeläge auf Maschinenteilen bzw. Kalkinkrustationen in Geweben und tragen überdies zur Reinigungsleistung bei. Natriumdihydrogenphosphat, NaH_2PO_4 , existiert als Dihydrat (Dichte 1,91 gcm⁻³, Schmelzpunkt 60°) und als Monohydrat (Dichte 2,04 gcm⁻³). Beide Salze sind weiße, in Wasser sehr leicht lösliche Pulver, die beim Erhitzen das Kristallwasser verlieren und bei 200°C in das schwach saure Diphosphat (Dinatriumhydrogendiphosphat, $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$), bei höherer Temperatur in Natriumtrimetaphosphat ($\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$) und Madrellsches Salz

(siehe unten), übergehen. NaH_2PO_4 reagiert sauer; es entsteht, wenn Phosphorsäure mit Natronlauge auf einen pH-Wert von 4,5 eingestellt und die Maische versprüht wird. Kaliumdihydrogenphosphat (primäres oder einbasiges Kaliumphosphat, Kaliumbiphosphat, KDP), KH_2PO_4 , ist ein weißes Salz der Dichte 2,33 gcm⁻³, hat einen Schmelzpunkt 253° [Zersetzung unter Bildung von Kaliumpolyphosphat $(\text{KPO}_3)_x$] und ist leicht löslich in Wasser. Dinatriumhydrogenphosphat (sekundäres Natriumphosphat), Na_2HPO_4 , ist ein farbloses, sehr leicht wasserlösliches kristallines Salz. Es existiert wasserfrei und mit 2 Mol. (Dichte 2,066 gcm⁻³, Wasserverlust bei 95°), 7 Mol. (Dichte 1,68 gcm⁻³, Schmelzpunkt 48° unter Verlust von 5 H₂O) und 12 Mol. Wasser (Dichte 1,52 gcm⁻³, Schmelzpunkt 35° unter Verlust von 5 H₂O), wird bei 100° wasserfrei und geht bei stärkerem Erhitzen in das Diphosphat $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ über. Dinatriumhydrogenphosphat wird durch Neutralisation von Phosphorsäure mit Sodalösung unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator hergestellt. Dikaliumhydrogenphosphat (sekundäres od. zweibasiges Kaliumphosphat), K_2HPO_4 , ist ein amorphes, weißes Salz, das in Wasser leicht löslich ist. Trinatriumphosphat, tertiäres Natriumphosphat, Na_3PO_4 , sind farblose Kristalle, die als Dodecahydrat eine Dichte von 1,62 gcm⁻³ und einen Schmelzpunkt von 73-76°C (Zersetzung), als Decahydrat (entsprechend 19-20% P₂O₅) einen Schmelzpunkt von 100°C und in wasserfreier Form (entsprechend 39-40% P₂O₅) eine Dichte von 2,536 gcm⁻³ aufweisen. Trinatriumphosphat ist in Wasser unter alkalischer Reaktion leicht löslich und wird durch Eindampfen einer Lösung aus genau 1 Mol Dinatriumphosphat und 1 Mol NaOH hergestellt. Trikaliumphosphat (tertiäres oder dreibasiges Kaliumphosphat), K_3PO_4 , ist ein weißes, zerfließliches, körniges Pulver der Dichte 2,56 gcm⁻³, hat einen Schmelzpunkt von 1340° und ist in Wasser mit alkalischer Reaktion leicht löslich. Es entsteht z.B. beim Erhitzen von Thomasschlacke mit Kohle und Kaliumsulfat. Trotz des höheren Preises werden in der Reinigungsmittel-Industrie die leichter löslichen, daher hochwirksamen, Kaliumphosphate gegenüber entsprechenden Natrium-Verbindungen vielfach bevorzugt. Tetranatriumdiphosphat (Natriumpyrophosphat), $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, existiert in wasserfreier Form (Dichte 2,534 gcm⁻³, Schmelzpunkt 988°, auch 880° angegeben) und als Decahydrat (Dichte 1,815-1,836 gcm⁻³, Schmelzpunkt 94° unter Wasserverlust). Bei Substanzen sind farblose, in Wasser mit alkalischer Reaktion lösliche Kristalle. $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ entsteht beim Erhitzen von Dinatriumphosphat auf >200° oder indem man Phosphorsäure mit Soda im stöchiometrischem Verhältnis umsetzt und die Lösung durch Versprühen entwässert. Das Decahydrat komplexiert Schwermetall-Salze und Härtebildner und verringert daher die Härte des Wassers. Kaliumdiphosphat (Kaliumpyrophosphat), $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$, existiert in Form des Trihydrats und stellt ein farbloses, hygroskopisches Pulver mit der Dichte 2,33 gcm⁻³ dar, das in Wasser löslich ist, wobei der pH-Wert der 1%igen Lösung bei 25°

10,4 beträgt. Durch Kondensation des NaH_2PO_4 bzw. des KH_2PO_4 entstehen höhermol. Natrium- und Kaliumphosphate, bei denen man cyclische Vertreter, die Natrium- bzw. Kaliummetaphosphate und kettenförmige Typen, die Natrium- bzw. Kaliumpolyphosphate, unterscheiden kann. Insbesondere für letztere sind eine Vielzahl von Bezeichnungen in Gebrauch: Schmelz- oder Glühphosphate, Grahamsches Salz, Kurrolsches und Maddrellsches Salz. Alle höheren Natrium- und Kaliumphosphate werden gemeinsam als kondensierte Phosphate bezeichnet. Das technisch wichtige Pentanatriumtriphosphat, $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (Natriumtripolyphosphat), ist ein wasserfrei oder mit 6 H_2O kristallisierendes, nicht hygroskopisches, weißes, wasserlösliches Salz der allgemeinen Formel $\text{NaO}[\text{P}(\text{O})(\text{ONa})\text{O}]_n\text{Na}$ mit $n=3$. In 100 g Wasser lösen sich bei Zimmertemperatur etwa 17 g, bei 60° ca. 20 g, bei 100° rund 32 g des kristallwasserfreien Salzes; nach zweistündigem Erhitzen der Lösung auf 100° entstehen durch Hydrolyse etwa 8% Orthophosphat und 15% Diphosphat. Bei der Herstellung von Pentanatriumtriphosphat wird Phosphorsäure mit Sodalösung oder Natronlauge im stöchiometrischen Verhältnis zur Reaktion gebracht und die Lsg. durch Versprühen entwässert. Ähnlich wie Grahamsches Salz und Natriumdiphosphat löst Pentanatriumtriphosphat viele unlösliche Metall-Verbindungen (auch Kalkseifen usw.). Pentakaliumtriphosphat, $\text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (Kaliumtripolyphosphat), kommt beispielsweise in Form einer 50 Gew.-%-igen Lösung (> 23% P_2O_5 , 25% K_2O) in den Handel. Die Kaliumpolyphosphate finden in der Wasch- und Reinigungsmittel-Industrie breite Verwendung. Weiter existieren auch Natriumkaliumtripolyphosphate, welche ebenfalls im Rahmen der vorliegenden Erfindung einsetzbar sind. Diese entstehen beispielsweise, wenn man Natriumtrimetaphosphat mit KOH hydrolysiert:



[0050] Diese sind erfindungsgemäß genau wie Natriumtripolyphosphat, Kaliumtripolyphosphat oder Mischungen aus diesen beiden einsetzbar; auch Mischungen aus Natriumtripolyphosphat und Natriumkaliumtripolyphosphat oder Mischungen aus Kaliumtripolyphosphat und Natriumkaliumtripolyphosphat oder Gemische aus Natriumtripolyphosphat und Kaliumtripolyphosphat und Natriumkaliumtripolyphosphat sind erfindungsgemäß einsetzbar.

[0051] Als organische Cobuilder können in den erfindungsgemäßen Mitteln insbesondere Polycarboxylate / Polycarbonsäuren, polymere Polycarboxylate, Asparaginsäure, Polyacetale, Dextrine, weitere organische Cobuilder sowie Phosphonate eingesetzt werden. Diese Stoffklassen werden nachfolgend beschrieben.

[0052] Brauchbare organische Gerüstsubstanzen sind beispielsweise die in Form ihrer Natriumsalze einsetzbaren Polycarbonsäuren, wobei unter Polycarbon-

säuren solche Carbonsäuren verstanden werden, die mehr als eine Säurefunktion tragen. Beispielsweise sind dies Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Zuckersäuren, Aminocarbonsäuren, Nitri-
lotriessigsäure (NTA), sofern ein derartiger Einsatz aus ökologischen Gründen nicht zu beanstanden ist, sowie Mischungen aus diesen. Bevorzugte Salze sind die Salze der Polycarbonsäuren wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren und Mischungen aus diesen.

[0053] Auch die Säuren an sich können eingesetzt werden. Die Säuren besitzen neben ihrer Builderwirkung typischerweise auch die Eigenschaft einer Säurekomponente und dienen somit auch zur Einstellung eines niedrigeren und milderer pH-Wertes von Waschoder Reinigungsmitteln. Insbesondere sind hierbei Citronensäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Gluconsäure und beliebige Mischungen aus diesen zu nennen.

[0054] Als Builder sind weiter polymere Polycarboxylate geeignet, dies sind beispielsweise die Alkalimetallsalze der Polyacrylsäure oder der Polymethacrylsäure, beispielsweise solche mit einer relativen Molekülmasse von 500 bis 70000 g/mol.

[0055] Bei den für polymere Polycarboxylate angegebenen Molmassen handelt es sich im Sinne dieser Schrift um gewichtsmittlere Molmassen M_w der jeweiligen Säureform, die grundsätzlich mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) bestimmt wurden, wobei ein UV-Detektor eingesetzt wurde. Die Messung erfolgte dabei gegen einen externen Polyacrylsäure-Standard, der aufgrund seiner strukturellen Verwandtschaft mit den untersuchten Polymeren realistische Molgewichtswerte liefert. Diese Angaben weichen deutlich von den Molgewichtsangaben ab, bei denen Polystyrolsulfonsäuren als Standard eingesetzt werden. Die gegen Polystyrolsulfonsäuren gemessenen Molmassen sind in der Regel deutlich höher als die in dieser Schrift angegebenen Molmassen.

[0056] Geeignete Polymere sind insbesondere Polyacrylate, die bevorzugt eine Molekülmasse von 2000 bis 20000 g/mol aufweisen. Aufgrund ihrer überlegenen Löslichkeit können aus dieser Gruppe wiederum die kurzkettigen Polyacrylate, die Molmassen von 2000 bis 10000 g/mol, und besonders bevorzugt von 3000 bis 5000 g/mol, aufweisen, bevorzugt sein.

[0057] Geeignet sind weiterhin copolymere Polycarboxylate, insbesondere solche der Acrylsäure mit Methacrylsäure und der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Maleinsäure. Als besonders geeignet haben sich Copolymere der Acrylsäure mit Maleinsäure erwiesen, die 50 bis 90 Gew.-% Acrylsäure und 50 bis 10 Gew.-% Maleinsäure enthalten. Ihre relative Molekülmasse, bezogen auf freie Säuren, beträgt im allgemeinen 2000 bis 70000 g/mol, vorzugsweise 20000 bis 50000 g/mol und insbesondere 30000 bis 40000 g/mol.

[0058] Die (co-)polymeren Polycarboxylate können

entweder als Pulver oder als wässrige Lösung eingesetzt werden. Der Gehalt der Mittel an (co-)polymeren Polycarboxylaten beträgt vorzugsweise 0,5 bis 20 Gew.-%, insbesondere 3 bis 10 Gew.-%.

[0059] Zur Verbesserung der Wasserlöslichkeit können die Polymere auch Allylsulfonsäuren, wie beispielsweise Allyloxybenzolsulfonsäure und Methallylsulfonsäure, als Monomer enthalten.

[0060] Insbesondere bevorzugt sind auch biologisch abbaubare Polymere aus mehr als zwei verschiedenen Monomereinheiten, beispielsweise solche, die als Monomere Salze der Acrylsäure und der Maleinsäure sowie Vinylalkohol bzw. Vinylalkohol-Derivate oder die als Monomere Salze der Acrylsäure und der 2-Alkylallylsulfonsäure sowie Zucker-Derivate enthalten.

[0061] Weitere bevorzugte Copolymere sind solche, die als Monomere vorzugsweise Acrolein und Acrylsäure/Acrylsäuresalze bzw. Acrolein und Vinylacetat aufweisen.

[0062] Ebenso sind als weitere bevorzugte Buildersubstanzen polymere Aminodicarbonsäuren, deren Salze oder deren Vorläufersubstanzen zu nennen. Besonders bevorzugt sind Polyasparaginsäuren beziehungsweise deren Salze und Derivate.

[0063] Weitere geeignete Buildersubstanzen sind Polyacetale, welche durch Umsetzung von Dialdehyden mit Polyolcarbonsäuren, welche 5 bis 7 C-Atome und mindestens 3 Hydroxylgruppen aufweisen, erhalten werden können. Bevorzugte Polyacetale werden aus Dialdehyden wie Glyoxal, Glutaraldehyd, Terephthalaldehyd sowie deren Gemischen und aus Polyolcarbonsäuren wie Gluconsäure und/oder Glucoheptonsäure erhalten.

[0064] Weitere geeignete organische Buildersubstanzen sind Dextrine, beispielsweise Oligomere beziehungsweise Polymere von Kohlenhydraten, die durch partielle Hydrolyse von Stärken erhalten werden können. Die Hydrolyse kann nach üblichen, beispielsweise säure- oder enzymkatalysierten Verfahren durchgeführt werden. Vorzugsweise handelt es sich um Hydrolyseprodukte mit mittleren Molmassen im Bereich von 400 bis 500000 g/mol. Dabei ist ein Polysaccharid mit einem Dextrose-Äquivalent (DE) im Bereich von 0,5 bis 40, insbesondere von 2 bis 30 bevorzugt, wobei DE ein gebräuchliches Maß für die reduzierende Wirkung eines Polysaccharids im Vergleich zu Dextrose, welche ein DE von 100 besitzt, ist. Brauchbar sind sowohl Maltodextrine mit einem DE zwischen 3 und 20 und Trokenglucosesirupe mit einem DE zwischen 20 und 37 als auch sogenannte Gelbdextrine und Weißdextrine mit höheren Molmassen im Bereich von 2000 bis 30000 g/mol. Bei den oxidierten Derivaten derartiger Dextrine handelt es sich um deren Umsetzungsprodukte mit Oxidationsmitteln, welche in der Lage sind, mindestens eine Alkoholfunktion des Saccharidrings zur Carbonsäurefunktion zu oxidieren. Ebenfalls geeignet ist ein oxidiertes Oligosaccharid, wobei ein an C₆ des Saccharidrings oxidiertes Produkt besonders vorteilhaft sein

kann.

[0065] Auch Oxydisuccinate und andere Derivate von Disuccinaten, vorzugsweise Ethylendiamindisuccinat, sind weitere geeignete Cobuilder. Dabei wird Ethylendiamin-N,N'-disuccinat (EDDS) bevorzugt in Form seiner Natrium- oder Magnesiumsalze verwendet. Weiterhin bevorzugt sind in diesem Zusammenhang auch Glycerindisuccinate und Glycerintrisuccinate. Geeignete Einsatzmengen liegen in zeolithhaltigen und/oder silicathaltigen Formulierungen bei 3 bis 15 Gew.-%.

[0066] Weitere brauchbare organische Cobuilder sind beispielsweise acetylierte Hydroxycarbonsäuren bzw. deren Salze, welche gegebenenfalls auch in Lactonform vorliegen können und welche mindestens 4 Kohlenstoffatome und mindestens eine Hydroxygruppe sowie maximal zwei Säuregruppen enthalten.

[0067] Eine weitere Substanzklasse mit Cobuildereligenschaften stellen die Phosphonate dar. Dabei handelt es sich insbesondere um Hydroxyalkan- bzw. Aminoalkanphosphonate. Unter den Hydroxyalkanphosphonaten ist das 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat (HEDP) von besonderer Bedeutung als Cobuilder. Es wird vorzugsweise als Natriumsalz eingesetzt, wobei das Dinatriumsalz neutral und das Tetranatriumsalz alkalisch (pH 9) reagiert. Als Aminoalkanphosphonate kommen vorzugsweise Ethylendiamintetramethylenphosphonat (EDTMP), Diethylentriaminpentamethylenphosphonat (DTPMP) sowie deren höhere Homologe in Frage. Sie werden vorzugsweise in Form der neutral reagierenden Natriumsalze, z. B. als Hexanatriumsalz der EDTMP bzw. als Hepta- und Octa-Natriumsalz der DTPMP, eingesetzt. Als Builder wird dabei aus der Klasse der Phosphonate bevorzugt HEDP verwendet. Die Aminoalkanphosphonate besitzen zudem ein ausgeprägtes Schwermetallbindevermögen. Dementsprechend kann es, insbesondere wenn die Mittel auch Bleiche enthalten, bevorzugt sein, Aminoalkanphosphonate, insbesondere DTPMP, einzusetzen, oder Mischungen aus den genannten Phosphonaten zu verwenden.

[0068] Darüber hinaus können alle Verbindungen, die in der Lage sind, Komplexe mit Erdalkalitionen auszubilden, als Cobuilder eingesetzt werden.

[0069] Das erfindungsgemäße Wasch- und Reinigungsmittel kann als weitere übliche Inhaltsstoffe insbesondere Enzyme, Sequestrierungsmittel, Elektrolyte, pH-Regulatoren und weitere Hilfsstoffe, wie Vergrauungsinhibitoren, Farbübertragungsinhibitoren, Schaumregulatoren, zusätzliche Bleichaktivatoren, Farb- und Duftstoffe enthalten.

[0070] Aufgrund der erfindungsgemäß aufgetragenen Schutzschicht können Enzyme und Bleichmittel gleichzeitig im Mittel enthalten sein, ohne dass deren Aktivität auch bei längerer Lagerung wesentlich abnimmt.

[0071] Als in den Mitteln verwendbare Enzyme kommen solche aus der Klasse der Oxidasen, Proteasen, Lipasen, Cutinasen, Amylasen, Pullulasen, Cellulasen, Hemicellulasen, Xylanasen und Peroxidasen so-

wie deren Gemische in Frage, beispielsweise Proteasen wie BLAP®, Optimase®, Opticlean®, Maxaca®, Maxapem®, Alcalase®, Esperase® und/oder Savinase®, Amylasen wie Termamy®, Amylase-LT®, Maxamy®, Duramy® und/oder Purafect® OxAm, Lipasen wie Lipolase®, Lipomax®, Lumafast® und/oder Lipozym®, Cellulasen wie Celluzyme® und oder Carezyme®. Besonders geeignet sind aus Pilzen oder Bakterien, wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis*, *Streptomyces griseus*, *Humicola lanuginosa*, *Humicola insolens*, *Pseudomonas pseudoalcaligenes* oder *Pseudomonas cepacia* gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Die gegebenenfalls verwendeten Enzyme können, wie zum Beispiel in der europäischen Patentschrift EP 0 564 476 oder in der internationalen Patentanmeldung WO 94/23005 beschrieben, an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Inaktivierung zu schützen. Sie sind in den erfindungsgemäßen Tensidmischungen vorzugsweise in Mengen bis zu 10 Gew.-%, insbesondere von 0,2 Gew.-% bis 2 Gew.-%, enthalten, wobei besonders bevorzugt gegen oxidativen Abbau stabilisierte Enzyme eingesetzt werden.

[0072] Insbesondere für den Einsatz in maschinellen Wasch- oder Reinigungsverfahren kann es von Vorteil sein, den Mitteln übliche Schauminhibitoren zuzusetzen. Als Schauminhibitoren eignen sich beispielsweise Seifen natürlicher oder synthetischer Herkunft, die einen hohen Anteil an C₁₈-C₂₄-Fettsäuren aufweisen. Geeignete nichttensidartige Schauminhibitoren sind beispielsweise Organopolysiloxane und deren Gemische mit mikrofeiner, ggf. silanierter Kieselsäure sowie Paraffine, Wachse, Mikro-kristallinwachse und deren Gemische mit silanierter Kieselsäure oder Bistearylethylendiamid. Mit Vorteilen werden auch Gemische aus verschiedenen Schauminhibitoren verwendet, zum Beispiel solche aus Silikonen, Paraffinen oder Wachsen. Vorzugsweise sind die Schauminhibitoren, insbesondere Silikon- oder Paraffinhaltige Schauminhibitoren, an eine granulare, in Wasser lösliche bzw. dispergierbare Trägersubstanz gebunden. Insbesondere sind dabei Mischungen aus Paraffinen und Bistearylethylendiamiden bevorzugt.

[0073] Als Salze von Polyphosphonsäuren werden vorzugsweise die neutral reagierenden Natriumsalze von beispielsweise 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat, Diethylentriaminpentamethylenphosphonat oder Ethylendiamintetramethylenphosphonat in Mengen von 0,1 bis 1,5 Gew.-% verwendet.

[0074] Wird das erfindungsgemäße Mittel als sogenanntes Vollwaschmittel eingesetzt enthält es vorzugsweise von 3 bis 30 Gew.-% anionische Tenside, 2 bis 20 Gew.-% nichtionische Tenside, 10 bis 50 Gew.-% Buildermaterialien, 5 bis 25 Gew.-% Bleichmittel, 1 bis 10 Gew.-% Bleichaktivatoren, 0,3 bis 3 Gew.-% Enzyme, 0,3 bis 8 Gew.-% Cobuilder und 0,1 bis 6 Gew.-% Entschäumer.

[0075] Die erfindungsgemäßen Wasch- und Reini-

gungsmittel liegen in Form von festen Teilchen vor, insbesondere als Pulver, Granulate, Extrudate oder auch als Formkörper, sogenannte Tabletten. Die Erfindung umfaßt auch solche Teilchen, die zumindest teilweise mit einer Schutzschicht versehen sind und in einer weiteren Verarbeitungsstufe zu Granulaten, Extrudaten oder Formkörpern verarbeitet werden. Die Herstellung der einzelnen Formen kann nach aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren erfolgen.

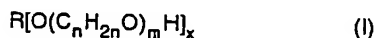
[0076] Das Aufbringen der Schutzschicht kann zum Beispiel in dem in der DE 196 44 244 beschriebenen Wirbelapparat erfolgen. Vorzugsweise werden wässrige Lösungen oder Dispersionen oder von Schmelzen der Hüllsubstanzen auf die zu beschichteten teilchenförmigen Mittel aufgesprüht. In einer möglichen Ausführungsform wird die Hüllsubstanz in Form ihrer Schmelze in einem Wirbelbettapparat aufgebracht. Vorzugsweise sprüht man die auf eine die Schmelztemperatur um mindestens 20°C übersteigende Temperatur gehaltene geschmolzene Hüllsubstanz mit Sprühluft, die mindestens die gleiche Temperatur aufweist, über Düsen in die mit den zu beschichteten Teilchen gefüllte Wirbelkammer ein und hält den Aussenmantel der Kammer auf eine Temperatur von 20 bis 50°C, vorzugsweise höchstens 40°C. Die Sprühluft kann dabei zusätzlich zur Beheizung des Zuleitungskanals für die Schmelze dienen.

Patentansprüche

1. Teilchenförmiges Wasch- und Reinigungsmittel enthaltend Tenside und Bleichmittel und gegebenenfalls weitere übliche Inhaltsstoffe, dadurch gekennzeichnet, dass die Teilchen zumindest teilweise mit einer Schutzschicht versehen sind.
2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens 65 % der Teilchen beschichtet sind.
3. Mittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Schutzschicht eine Dicke von 0,1 µm bis 100 µm aufweist.
4. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Schutzschicht 50 Gew.-% bis 100 Gew.-% wasserlösliche organische Stoffe oder Stoffgemische mit einem Schmelzpunkt im Bereich von 40 °C bis 200 °C enthält.
5. Mittel nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass der bei Raumtemperatur feste wasserlösliche Stoff ein mit durchschnittlich 45 bis 120, insbesondere 60 bis 110 Molequivalenten Ethylenoxid veretherter primärer linearer gesättigter oder ungesättigter Alkohol mit 16 bis 22 C-Atomen, eine ethoxylierte Fettsäure, ein ethoxyliertes Fettsäureamid, ein Ethoxylierungsprodukt von Hydroxyfettsäuree-

stern mit 1 bis 6 C-Atomen im Alkoholteil des Esters, wobei der Ethoxylierungsgrad jeweils insbesondere 45 bis 120 beträgt, oder ein Gemisch aus diesen ist.

6. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Schutzschicht bis zu 10 Gew.-% wasserunlösliche anorganische Komponenten enthält.
7. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Schutzschicht bis zu 10 Gew.-% Rieselfähigkeitsverbesserer enthält.
8. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Schutzschicht aus einem Umhüllungssystem besteht, das 45 Gew.-% bis 100 Gew.-% bei Raumtemperatur festen wasserlöslichen organischen Stoff mit einem Schmelzpunkt im Bereich von 40 °C bis 200 °C, bis zu 10 Gew.-%, bevorzugt bis zu 5 Gew.-% und insbesondere 0,5 Gew.-% bis 5 Gew.-% feinteiliges anorganisches wasserunlösliches Pigment, bis zu 20 Gew.-%, bevorzugt bis zu 10 Gew.-% und insbesondere 1 Gew.-% bis 5 Gew.-% Rieselfähigkeitsverbesserer und bis zu 1,5 Gew.-% organischen Farbstoff enthält.
9. Mittel nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Umhüllungssystem geringe Mengen einer Verbindung gemäß allgemeiner Formel I,



in der R einen organischen Rest mit 3 bis 12 C-Atomen, insbesondere 4 bis 10 C-Atomen, n 2 oder 3, m 1 bis 15 und x 2 oder 3 bedeutet, enthalten sind.

10. Mittel nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindungen gemäß Formel I durch Umsetzung von Alkoholen $R[OH]_x$ mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid hergestellt werden und in ihnen sowohl Ethoxygruppen (n=2) als auch 1,2-Propoxygruppen (n=3) enthalten sind, wobei die durchschnittliche Anzahl von Ethoxygruppen pro Hydroxylgruppe des Alkohols $R[OH]_x$ vorzugsweise bis zu 10 und die durchschnittliche Anzahl von Propoxygruppen pro Hydroxylgruppe des Alkohols $R[OH]_x$ vorzugsweise bis zu 5 beträgt.
11. Mittel nach einem der Ansprüche 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung nach allgemeiner Formel I in einer Menge von 4 Gew.-% bis 8 Gew.-% enthalten sind.
12. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch

gekennzeichnet, dass es Builder, Enzyme, Sequestrierungsmittel, Elektrolyte, pH-Regulatoren und weitere Hilfsstoffe, wie Vergrauungsinhibitoren, Farbübertragungsinhibitoren, Schaumregulatoren, Bleichaktivatoren, Farb- und Duftstoffe enthalten.

13. Verfahren zur Herstellung von Wasch- und Reinigungsmittel, enthaltend Tenside und Bleichmittel sowie gegebenenfalls weitere übliche Inhaltsstoffe, dadurch gekennzeichnet, dass man auf die Mittel oder Teilen davon eine Schutzschicht aufbringt.
14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass man die für die Schutzschicht verwendete Hüllsubstanz in Form ihrer Schmelze in einem Wirbelbettapparat aufbringt.
15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass man die auf eine die Schmelztemperatur um mindestens 20°C übersteigende Temperatur gehaltene geschmolzene Hüllsubstanz mit Sprühluft, die mindestens die gleiche Temperatur aufweist, über Düsen in die mit den zu beschichteten Teilchen gefüllte Wirbelkammer einsprüht und den Aussenmantel der Kammer auf eine Temperatur von 20 °C bis 50°C, vorzugsweise höchstens 40 °C hält.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 00 12 5536

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
X	US 5 480 577 A (NICHOLSON JOHN R ET AL) 2. Januar 1996 (1996-01-02) * Ansprüche 1-7 *	1-3, 13-15	C11D3/39 C11D17/00
Y	* Beispiele 1-3 * * Spalte 2, Zeile 30 - Zeile 41 * * Spalte 3, Zeile 1 - Spalte 9, Zeile 31 *	4-11	
X	EP 0 163 352 A (PROCTER & GAMBLE) 4. Dezember 1985 (1985-12-04) * Ansprüche 1,5 * * Beispiele * * Seite 7, Absatz 4 - Absatz 5 *	1,2,12, 13	
X	US 5 707 953 A (KOOIJMAN CORNELIS ET AL) 13. Januar 1998 (1998-01-13) * Ansprüche 1-8 * * Beispiele 1-10,13-18 * * Spalte 4, Zeile 53 - Spalte 5, Zeile 7 *	1,2,13	
D,Y	DE 196 51 446 A (HENKEL KGAA) 18. Juni 1998 (1998-06-18) * Ansprüche 1-9,12,15 *	4-11	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7) C11D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenon		Abschlußdatum der Recherche	
DEN HAAG		12. März 2001	
		Prüfer	
		Neys, P	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03 82 (P4/C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 00 12 5536

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

12-03-2001

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5480577 A	02-01-1996	AU 707318 B	08-07-1999
		AU 2614695 A	04-01-1996
		BR 9507935 A	02-09-1997
		CA 2188786 A	14-12-1995
		DE 69513023 D	02-12-1999
		DE 69513023 T	24-02-2000
		WO 9533817 A	14-12-1995
		EP 0764201 A	26-03-1997
		ES 2138210 T	01-01-2000
		ZA 9504515 A	02-12-1996
EP 0163352 A	04-12-1985	AT 58165 T	15-11-1990
		DE 3580398 D	13-12-1990
US 5707953 A	13-01-1998	CA 2160900 A	27-10-1994
		DE 69403207 D	19-06-1997
		DE 69403207 T	16-10-1997
		WO 9424260 A	27-10-1994
		EP 0695343 A	07-02-1996
DE 19651446 A	18-06-1998	CN 1239987 A	29-12-1999
		WO 9826037 A	18-06-1998
		EP 0944704 A	29-09-1999

EPO FORM P0481

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82